

引付

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-268797

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 25/14			C 30 B 25/14	
H 01 L 21/205			H 01 L 21/205	
21/31			21/31	B

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L. (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平7-72787	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成7年(1995)3月30日	(72)発明者	三木 浩史 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(72)発明者	大路 譲 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男

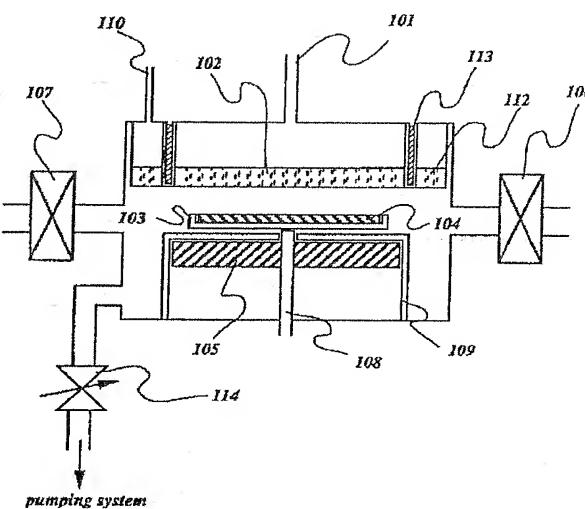
## (54)【発明の名称】 化学気相反応堆積装置

## (57)【要約】

【目的】 例えは鉛、ストロンチウム、バリウムの錯体のような低蒸気圧原料を用いるCVD装置で、装置メンテナンスや部品信頼性を確保する。

【構成】 基板搬送系、ゲートバルブなど、高温保持が困難な装置部分に遮蔽流を設けて原料ガス流の濃度を局所的に低下させる。遮蔽流には、例えは鉛酸化物を合成する装置では、酸素のような、通常過剰に供給するガスのうち、常温で気体のガスを用いる。

図1



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】常温常圧で固体または液体の原料を用いる化学気相反応堆積装置において、反応室の堆積原料ガス供給口と被堆積物との間以外の少なくとも一部分に、供給される原料ガスと組成の異なるガスを流して、前記被堆積物以外への前記原料ガスや反応生成物の付着を防止したことを特徴とする化学気相反応堆積装置。

【請求項2】請求項1において、常用圧力が10Pa以上である化学気相反応堆積装置。

【請求項3】請求項1において、試料交換室を少なくとも一つ有し、前記試料交換室と成膜室との間にバルブを備え、前記バルブの反応室側の面に原料ガスとは異なる組成のガスを供給している化学気相反応堆積装置。

【請求項4】請求項1において、前記組成の異なるガスが、原料ガスと異なる温度で供給される化学気相反応堆積装置。

【請求項5】請求項1において、前記組成の異なるガスが、原料ガス中に化学反応に関与する反応量に対して過剰に含まれるガスである化学気相反応堆積装置。

【請求項6】請求項1において、前記組成の異なるガスが、原料ガスの流量に対して10%以上に設定されている化学気相反応堆積装置。

【請求項7】請求項1において、試料温度または試料保持具の温度計測を放射温度計で行っており、前記放射温度計の近傍を、前記遮蔽流により保護している化学気相反応堆積装置。

【請求項8】請求項1において、前記組成の異なるガスが、原料流に対して平行の向きに流れるように構成されている化学気相反応堆積装置。

【請求項9】請求項1に記載の前記化学気相反応堆積装置を用いて形成された半導体記憶装置。

【請求項10】請求項1において、前記目的堆積物が鉛酸化物を主成分とする化学気相反応堆積装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学気相反応を用いた薄膜形成用の堆積装置に係り、特に、常温での原材料ガスの蒸気圧が低いものに関する。

## 【0002】

【従来の技術】よく知られているように、化学気相反応を用いた堆積は、薄膜形成において、高いスループット、等方的な堆積速度（いわゆる段差被覆性に優れること）、原材料の高純度化が容易なことによる、高品質薄膜形成など、産業上の利点が多い。特に、半導体産業では、この利点が有効であり、シリコン、シリコン酸化物、シリコン窒化物、各種配線用金属等、あらゆる薄膜形成で主要な技術となっており、既に確立された技術分野である。例えばシリコン薄膜の堆積には、シランを代表とする常温常圧で気体の材料を反応炉に導入し、熱又は放電などで原料を分解して薄膜を形成する。

2

【0003】反応炉の構成は種々あるが、例えば反応炉壁が高温にならない、いわゆるコールドウォール構造を探ることで、被堆積物到達以前の分解を避け、効率よく薄膜形成を行うことができる。さらに、原料が常温常圧で気体であるために、反応炉壁への原材料付着は問題にならない。

【0004】一方、上記材料以外の新材料、例えば酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ )、ジルコニウム酸チタン酸鉛 (Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>)、チタン酸バリウムストロンチウム ((Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>) 等の高強誘電体材料、また、窒化タンタル等の拡散防止金属材料では、構成元素の全てを常温常圧で気体の原料とすることはできないのが現状である。

【0005】酸化タンタル膜については、アイイーイーイー トランザクション オン エレクトロン デバイセズ 1991年455頁から462頁 (IEEE Transaction Electron Devices, 1991, p.p. 455-462)によると、タンタル原料としてペントエトキシタンタルを用い、この原料を120°Cに加熱して蒸気圧を高めた後に、180°Cに加熱した配管を通じて反応炉に導入している。反応炉は420°Cに加熱されたホットウォール形式であり、この方式では、原料蒸発容器から下流側は、すべて原料蒸発温度120°Cよりも高温に設定されており、このために原料の凝縮を防ぐことができている。

【0006】また、別の例は、ジルコニウム酸チタン酸鉛の化学気相堆積装置で、第9回強誘電体応用会議公演予稿集、1992年103頁から104頁によると、原料蒸発容器から成長室までの配管、および成長室の配管入り口から被堆積物の間を、すべて原料蒸発温度以上で原料分解温度以下にあたる200°Cに保つ装置構成が示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記2例の従来技術では、次にあげる問題点があった。すなわち、ホットウォール型の構成を探る場合には、反応炉壁の温度が原料分解温度よりもはるかに高く設定されるために、原料凝縮を避けることはできても、被堆積物上に到達する前の原料の熱分解を避けることができない。特に、原料供給量比をもって堆積物元素組成を制御する必要のある薄膜では、原料供給量比が被堆積物以前の分解によって変化してしまうために、ホットウォール型の構成では組成制御が不可能になるという問題点があった。

【0008】また、成長室から被堆積物の間を、すべて原料蒸発温度以上で原料分解温度以下にあたる温度に保つ方式では、量産装置で不可欠の基板搬送システムや、予備排気室と成膜室の間のゲートバルブを加熱することが困難であり、また、ふつ素ゴムなどが用いられるバルブ、真空部品が長期信頼性上の問題から使用できなくなる。このため、このような加熱困難部分は加熱が行われ

50

ず、副次的に加熱されるのみであったと予想される。また、通常堆積装置には、試料観察用の窓や、残留ガスサンプリング用のポート、真空ゲージなど、均一加熱が難しい凹凸の激しい部分があり、この部分がいわゆるコールドトラップとして作用して、比較的短周期でのクリーニングが必要になることが明らかになった。このような加熱の行われている装置のクリーニングには、装置の冷却を待って作業する必要があつて、通常、十数時間要する。このため、装置の稼働率向上の障害となっていた。更に、このようなコールドトラップ部分が存在することによって、膜堆積前のバックグラウンド到達真空が極端に低下し、装置スループットが低下するという問題が発生することも判明した。

【0009】なお、これら課題は、基板搬送システムや、高真空到達可能な排気系を持たない研究開発用試作機では顕在化することがないため、従来問題にされなかつものと考えられ、また、本発明の手段に至ることもなかつたと考えられる。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では、基板以外の成膜室構成部分に原料ガス流が触れないような遮蔽流を用いた。具体的に、図1を例に説明する。

【0011】原料ガス供給系からの配管101は、基板に対向する原料ガスノズル102を通じて広げられ、基板ホルダ103上に置かれた被堆積物104上に供給される。この際、ノズル102と被堆積物104との距離は、被堆積物104の広がり又は長さと比較して十分小さく採られる。

【0012】ノズル102の外周に設置された遮蔽流形成用ノズル112は、遮蔽流となるガスを配管110により導入し、試料導入室-成膜室間のゲートバルブ106や、試料取り出し室-成膜室間のゲートバルブ107と、ノズル102から出される原料ガス流を遮断する。また、成膜室外壁と原料ガス流の遮断も同時に行われる。さらに、試料裏面側から遮蔽流形成用のガスを導入するための配管108が設けられており、基板加熱ヒータを原料流から保護するカバー109と基板ホルダ103の間を遮蔽ガスが流れる構成を採っている。

【0013】この遮蔽流を構成するガスは、原料分解に影響を与えないガスである必要があり、望ましくはアルゴンとした。このガスが有効に遮蔽流として作用するために、ガスの温度は原料ガス流と異なっている必要がある、通常加熱されるノズル102との間に、断熱層113を設けて、遮蔽流形成用ノズルによる副次的な加熱を防止している。

#### 【0014】

【作用】上記手段を探すことにより、成膜室への搬送系106、107や、ヒータ保護カバー109、基板ホルダ103裏面等が原料ガス流から遮蔽される。このた

め、原料ガス付着が減少し、装置メンテナンス頻度を下げる事ができた。また、原料ガス付着に起因する到達真空度の低下を阻止できるので、装置スループットの上昇がなされた。更に、通常加熱される成膜室外壁の温度を下げることができ、構成部品の信頼度を確保する事が可能となった。

#### 【0015】

【実施例】図1は本発明によるCVD装置の反応炉である。原料ガスは、ジルコニウム酸チタン酸鉛用の原料である、 $\beta$ -ジケトン錯体  $Pb(DPM)_2$ ,  $Zr(DPM)_4$ 、およびアルコキシド  $Ti(i-OCH_3)_4$  を用い、これらをアルゴンによるバブリングにより導入した。

【0016】原料供給系の概略を図2に示す。キャリアガスであるアルゴンは、各原料に対して一台ずつ装備した流量定量器201, 202, 203により定量され、原料容器内の各原料上に送り込まれる。この時、各原料の蒸気圧を十分に得るために、各原料容器と付属するバルブ、配管は、公知な恒温器又は適当な保温機構を備えたヒータにより加熱される。ここでは恒温器205, 206, 207を用いており、温度はそれぞれ150°C, 160°C, 40°Cとした。各原料は次に、酸素と混合される混合器211へ導かれ、ここで十分混合された後に、成膜装置へと導入される。混合器の温度は、各原料が酸素と反応するよりも低温で、かつ凝縮の起こらない温度を選んだ。ここでは、200°Cとした。

【0017】図2に示した原料ガス発生部で作り出された混合原料ガスは、図1の配管101へ導かれる。原料ガス配管は、通常内径数ミリから十数ミリであるので、シリコンウェハ104の径よりもはるかに小さい。そこで、公知なシャワー形状をしたノズル102を用いてガスを被堆積物であるシリコンウェハ104上に均一に分配されるようにした。ノズルを出た原料は、試料支持台103上に置かれたシリコンウェハ104に垂直に入射する。ここで、ノズル102と試料104との間の距離は、20mmとした。試料支持台は、外壁に固定された石英棒により（図示せず）ノズルからの距離を保持している。基板加熱用のヒータは、ウェハ裏面側に設置されており、基板支持台103を加熱することで、ウェハ104を加熱している。

【0018】次に、本発明の鍵である、遮蔽ガス流を形成する方法を述べる。原料ガスノズル102の外周には、遮蔽用ガスを流すノズル112を配置した。ここでは遮蔽ガスとして酸素を用いたが、アルゴン、窒素、ヘリウムなど不活性ガスを用いることも可能である。なお、今回酸素がもっとも適当であったが、これは次の理由による。

【0019】遮蔽ガスと原料ガスとの間の相互拡散は、ウェハ104、ノズル102間距離を小さくすることによって、抑えることができるが、搬送系の搬送誤差に対する遊び、および加熱されたウェハからの輻射によるノ

ズル102の温度上昇を抑える必要を考慮すると、10mm以下にすることは難しい。このため、試料支持台端で、遮蔽ガスが原料ガスと相互拡散を起こすことは避け得ない。このため、この相互拡散領域で原料ガス分圧の低下が起き、膜厚が低下する。

【0020】アルゴンを用いた場合には、この相互拡散領域で、原料ガス分圧の低下に加えて酸素分圧の低下が起り、しかも構成元素のうち鉛の組成が大きく低下するという現象が見られた。一方、酸素を用いた場合には、膜厚低下は避けられなかつたが、組成変動を抑えることができた。

【0021】図5は、遮蔽ガスとしてアルゴンと酸素を用いた場合の膜厚と鉛組成のウェハ104の動径方向位置依存性である。よく知られているように、PZTの如き複合酸化物の誘電特性は、膜厚よりも鉛組成に非常に敏感である。このために遮蔽ガスとしてアルゴンを用いた場合には、図5に示したような誘電率劣化が起きてしまい、十分な歩留まりを得ることができなかつた。

【0022】なお、原料ガスと、遮蔽ガスの相互拡散を低減する一つの方法として、遮蔽ガスの温度を下げる方法を見出した。原料ガスは、これまで述べたように、それ自身の凝縮を防ぐために今回用いたガス種では200°C程度に加熱しておく必要がある。一方、遮蔽ガスに用いるガスは、常温でも安定な気体であり、温度を上げる必要が無い。このため、遮蔽ガスの温度を下げておくことにより、相互拡散の程度を抑えることができた。

【0023】図6は、ウェハ104端面より5mmの位置における膜厚の、遮蔽ガス温度に対する依存性である。遮蔽ガスの加熱を最小限に抑えることにより、膜厚減少を抑えることができた。また、同時に流量による効果を見た結果も図6に示した。流量比1:10(遮蔽流:原料ガス)程度では、遮蔽流の膜厚減少効果はほとんど無い。ただし、この場合には、遮蔽効果自体も弱くなるので、実用的ではない。実際には、要求される均一性仕様にあわせて流量を設定する必要がある。今回は、電気特性の均一性仕様より、流量比は、1:2(遮蔽ガス:原料ガス)とした。なお、アルゴンの代りに、拡散の起きにくいガス、望ましくはクリプトンまたはキセノンを用いることで、アルゴンよりも効果的に遮蔽効果を得ることも可能である。

【0024】次にヒータ部分に用いた遮蔽ガス流について説明する。図1に示した形式の加熱方式では、ウェハ104温度の検出方法が裏面からの放射温度計によるものあるいは試料台103の温度の熱電対による検出になる。今回の反応系では、圧力領域が数百Paと高いために、温度計測方法として試料支持台温度を用いる方法では、圧力変動による誤差が大きいために実用に耐えなかつた。従って試料支持台の一部にのぞき窓を開け、試料温度を放射温度計により直接観察する方法を探る必要があつた。

【0025】ところが一般に、放射温度計は、採光部のレンズが接ガス部分になっており、原料ガス付着による計測誤差が大きくなる欠点がある。そこで本実施例では、遮蔽流をこの部分にも適用した。すなわち放射温度計センサ部をスリーブ108にいれ、ここに酸素ガスを流してレンズ部分への反応ガス進入を阻止した。さらにこの遮蔽ガスは、試料支持台ヒータ保護用石英カバーとの隙間をぬけて、排気系へと流れる。このため、試料支持台103のヒータ面への反応ガス進入が減少し、支持台の汚れを少なくすることができた。また、ヒータの保護カバー109は、ヒータに組み込まれている反射板の冷却水の影響により、温度が下がっているため、原料ガス凝縮の恐れがあるが、遮蔽ガスの流れにより付着を減少させることができた。

【0026】なお、本発明の効果は、圧力が実施例のように数百Paと高い場合、すなわち反応室の流れが粘性流と考えられる場合に有効であり、より低い圧力、例えば10Pa以下のような分子流による効果が無視できない圧力領域では効果が小さい。本発明の有効な圧力は10Pa以上、好ましくは百Pa~二千Paである。

【0027】さて、本発明に至る前に行った予備実験の結果を比較のため述べることにする。図3の反応炉は、公知な技術を用いて構成した反応炉である。この反応炉は、反応室全体を200°C程度に保持できる構造であり、擬似ホットウォール構造と呼ばれている。

【0028】本構造の炉を用いて実際に成膜を行った場合の反応炉内圧力と時間の関係を、図4に点線で示した。成膜を行っている際の圧力は、およそ500Paであり、バックグラウンド圧力は、10~4Pa台と設定した。この条件で約5分間の堆積を行った後に、原料ガスの供給を停止し、反応ガスの除去のための真空引きを行ったところ、通常の不活性ガスであれば約5分でバックグラウンド圧力に回復するところが20分以上を要した。このため、堆積時間が5分と短いにもかかわらず、1試料を処理するのに要する時間が30分程度となり、満足なスループットが得られなかつた。なお、バックグラウンド圧力を高く設定して見掛け上スループットを高くすることが考えられる。ところが堆積膜の表面状態が、バックグラウンド圧力に依存することが判明した。

【0029】そこで残留ガスを分析したところ、主に鉛原料ガスに起因することが解つた。これは、残留原料ガスがウェハ表面に入射して付着し、堆積初期での核生成に影響を与えるためと考えられる。従って、バックグラウンド圧力を高くして見掛け上スループットを得る方法は、堆積膜の特性悪化を招き、受け入れられないことが解つた。

【0030】次に本発明の他の実施例を説明する。本実施例は、本発明の遮蔽流構造を部分的に適用した例である。ここではゲートバルブと成膜室本体の間に遮蔽流を設け、加熱されないゲートバルブへの原料ガス付着を抑

止した。この場合の流量は、100cc(常温常圧換算)とし、反応ガス流量は、計1000cc(常温常圧換算)であった。ここでは遮蔽流の流れの向きは、反応ガスの向きと同一としたが、反応ガスと垂直に合流させたり、逆向きであっても本発明の効果は期待できる。ただし、反応ガス流の流線を乱す効果を抑えるには、同一方向で合流させることが望ましい。

【0031】次に本実施例により形成した半導体記憶装置用強誘電体薄膜の形成工程について図7を参照して述べる。公知な方法で作成したシリコン基板上の能動素子

(絶縁ゲート型電界効果トランジスタ)上に、厚い絶縁膜702を形成した後に、公知な方法により塗化チタンで導電性のプラグ703を作成する。

【0032】その後、白金薄膜をスパッタ法で100nm形成する。公知なフォトリソグラフィー工程と、エッチング工程により形成された白金下部電極704に対して、本発明による化学気相蒸着装置を用いて、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>薄膜を100nm形成する。形成条件は、次のとおりである。Pb原料:Pb(DPM)<sub>2</sub>加熱155°C, キャリアガス50cc; Zr原料:Zr(DPM)<sub>4</sub>加熱190°C, キャリアガス100cc; Ti原料:Ti(i-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>加熱45°C, キャリアガス5cc; 酸素:500cc; 遮蔽流酸素:400cc。この条件下、基板を550°Cに加熱し、15分間の堆積により、100nmのPZT薄膜を得た。

【0033】この後、再びスパッタ法により、白金を300nm堆積し、加工して、上部電極706を形成した。この薄膜を用いた場合、比誘電率は約800、単位面積当たりの容量を等価なSiO<sub>2</sub>薄膜の厚さで表現した実効膜厚は、0.5nmとなった。

## 【0034】

【発明の効果】基板以外の成膜室構成部分に原料ガス流が触れないような遮蔽流を用いることにより、高温保持が困難な装置構成部を原料ガス流から遮蔽して、原料ガス付着が減少させ、装置メンテナンス頻度を下げることができる。また、原料ガス付着に起因する到達真空度の低下を阻止できるので、装置スループットの改善がなされる。更に、通常加熱される成膜室外壁の温度を下げることができ、構成部品の信頼度を確保することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による、化学気相反応堆積装置の反応室の説明図。

【図2】ガス供給装置の説明図。

【図3】公知な擬似ホットウォール型化学気相反応堆積装置の反応室の説明図。

【図4】反応室圧力の堆積実行に従う変化の説明図。

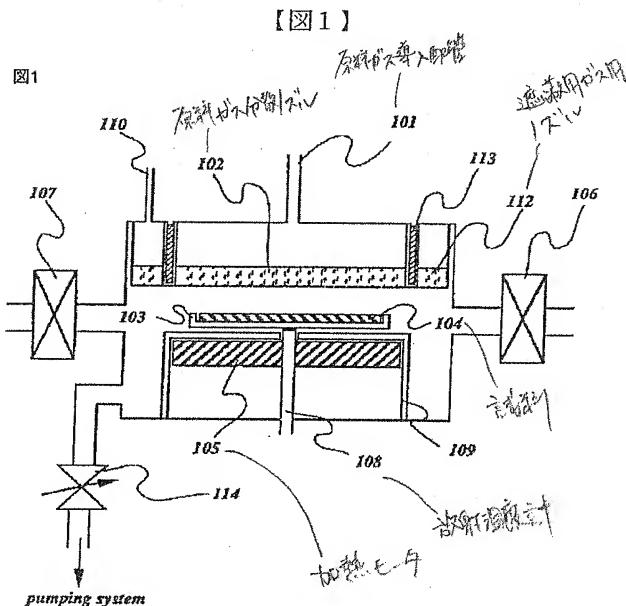
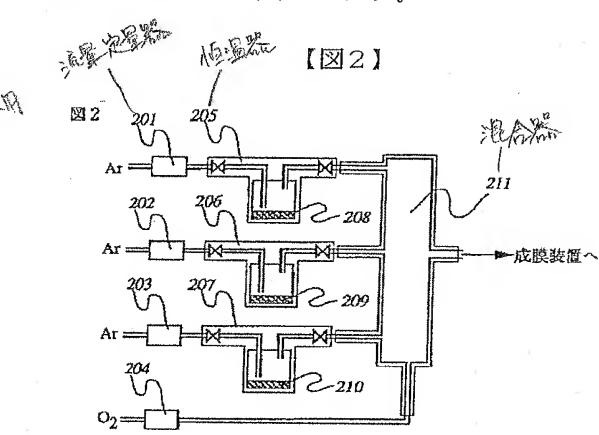
【図5】堆積膜のウェハ面内での膜厚、鉛組成、比誘電率分布の説明図。

20 【図6】遮蔽ガス温度、流量による、ウェハ端面での膜厚変化の説明図。

【図7】本発明によって作成した半導体記憶装置のキャバシタ作製プロセスの説明図。

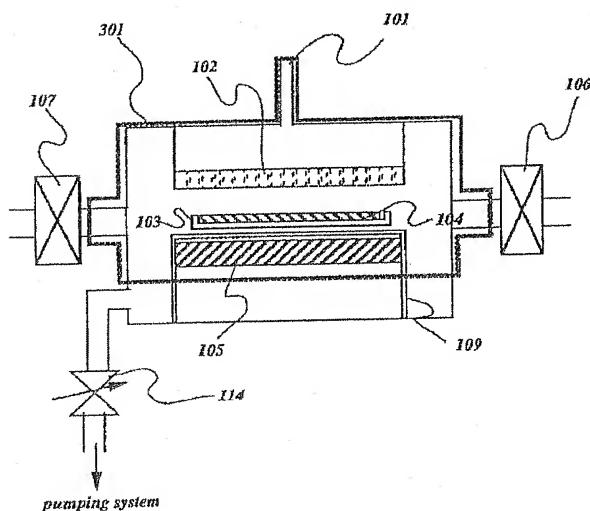
## 【符号の説明】

101…原料ガス導入配管、102…原料ガス分散ノズル、103…試料支持台、104…試料、105…加熱ヒーター、106…バルブ、107…バルブ、108…放射温度計、109…保護カバー、110…遮蔽ガス導入配管、111…遮蔽ガス用分散ノズル、112…断熱板、113…スロットルバルブ。



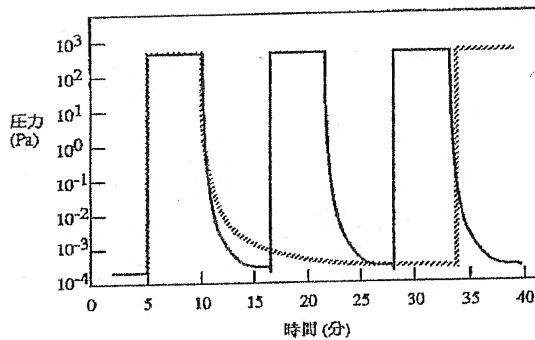
【図3】

図3



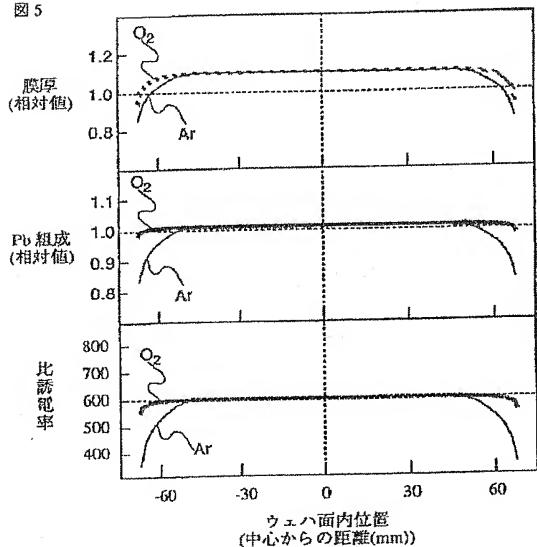
【図4】

図4



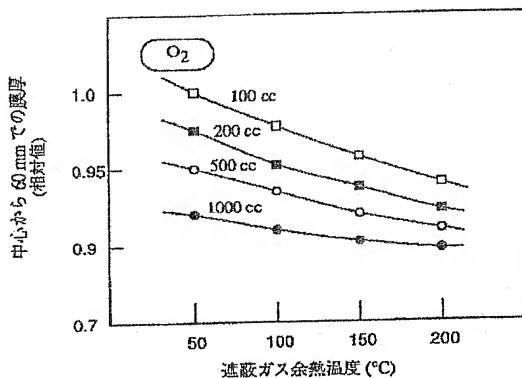
【図5】

図5



【図6】

図6



【図7】

図7

